

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-176497

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-355852 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

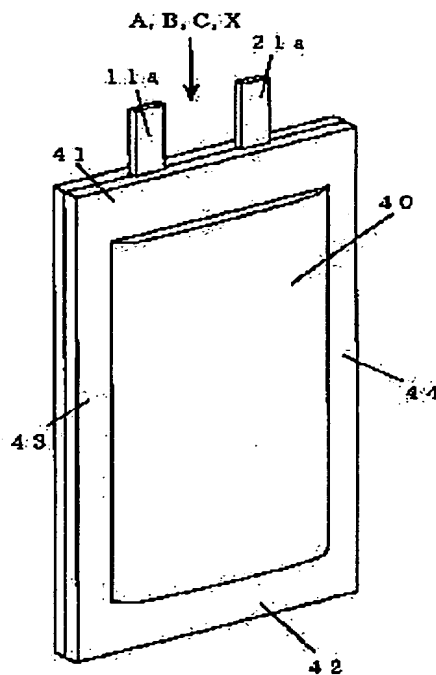
(22)Date of filing : 15.12.1999 (72)Inventor : NAKAMIZO SHIORI  
WATANABE HIROSHI  
UBUKAWA SATOSHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, which is superior in high-temperature storage stability and overcharge characteristics by improving electrolyte reserving characteristic.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a negative electrode 10, capable of storing or eliminating lithium ions, a positive electrode 20 using a lithium-containing metal oxide as a positive electrode active material, a nonaqueous electrolyte, and a separator 30 for separating the positive electrode from the negative electrode. A polyvinylidene fluoride layer is provided on the surface of the positive electrode 20, the surface of the negative electrode 10 or the surfaces of the both electrodes 10, 20. Since the polyvinylidene fluoride layer is superior in liquid-reserving property, the deterioration of the capacity during high-temperature conservation is reduced and high-temperature conservation characteristic is improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2004

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176497

(P2001-176497A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>H 0 1 M 4/02  
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02  
10/40

テーマコード(参考)

B 5 H 0 1 4  
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-355852

(22) 出願日 平成11年12月15日 (1999. 12. 15)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 中溝 紫織

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100103735

弁理士 鈴木 隆盛 (外3名)

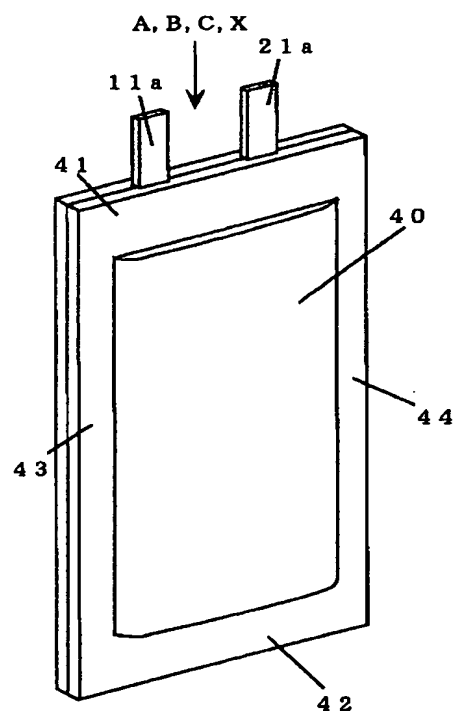
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電解液の保持性を向上させて、高温保存特性および過充電特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得る負極10と、リチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極20と、非水電解質と、正極と負極を隔離するセパレータ30とを備えており、正極20の表面かあるいは負極10の表面もしくはこれら両極10、20の表面にポリフッ化ビニリデン層10を備えるようにしている。このポリフッ化ビニリデン層は保液性に優れているので、高温保存時の容量劣化が低下して、高温保存特性が向上する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・脱離し得る負極と、リチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極と、非水電解質と、前記正極と前記負極を隔離するセパレータとを備えた非水電解質二次電池であって、前記正極の表面かあるいは前記負極の表面もしくはこれら両極の表面にポリフッ化ビニリデン樹脂層を形成して備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記ポリフッ化ビニリデン樹脂は、フッ化ビニリデンホモポリマー、あるいはフッ化ビニリデン10と、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンから選択される1種以上とのフッ化ビニリデン共重合体を用いるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記ポリフッ化ビニリデン樹脂層の厚みは10 $\mu$ m以下としたことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記セパレータは繊維状基材で構成されていることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記繊維状基材は不織布であることを特徴とする請求項4に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記正極はリチウム含有コバルト酸化物を正極活物質として含み、前記負極は黒鉛を負極活物質として含むことを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオンを吸蔵・脱離し得る負極と、リチウム含有金属酸化物を正極30活物質とする正極と、非水電解質と、正極と負極を隔離するセパレータとを備えた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、軽量化はめざましく、それに伴い、電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。そこで、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池としてリチウムイオン電池で代表される非水電解質二次電池が実用化されるようになり、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の40携帯用電子・通信機器等に用いられるようになった。

【0003】この種の非水電解質二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料を用い、正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiFeO<sub>2</sub>等のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を用い、電池として組み立てた後、初回の充電により正極活物質から出たリチウムイオンがカーボン粒子内に入って充放電可能となる電池である。

【0004】

2

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような非水電解質二次電池においては非水電解質を用いるため、正極と負極を隔離するセパレータとしては、有機溶媒との反応性が低く、かつ安価であるポリオレフィン系樹脂、例えばポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)などの微多孔膜が用いられてきた。しかしながら、ポリエチレンやポリプロピレンなどの微多孔膜は、電解液を微多孔膜の空孔部分に保持しているに過ぎないために、保液性が低くて内部抵抗が大きくて、高温保存後の電池容量の低下が大きいという問題があった。

【0005】このため、保液性を改善するために、ポリプロピレン(PP)やポリエチレンテレフタレート(PET)などの不織布をセパレータとして用いるようになったが、ポリプロピレン(PP)やポリエチレンテレフタレート(PET)などの不織布は微多孔膜と同様に、高温保存後の電池容量の低下が大きいという問題があった。そこで、保液性が良好なポリフッ化ビニリデン樹脂(PVdF)膜をセパレータとして用いることが提案されるようになった。このポリフッ化ビニリデン樹脂膜は電解液の保持性が良好で電極との密着が可能のため、電池内部抵抗が低下して電池特性が向上する。

【0006】しかしながら、この種の非水電解質二次電池は、通常、正極と負極との間にセパレータを介在させて積層して、渦巻状に巻回して電極群とし、これを円筒状の電池ケースに挿入して製造されるが、ポリフッ化ビニリデン膜は機械的強度が小さいために、渦巻状に巻回する際に膜が破損して、内部短絡が発生するという問題を生じた。

【0007】そこで、本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、電解液の保持性を向上させるとともに内部短絡の発生を防止して、高温保存特性および過充電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】このような目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、正極の表面かあるいは負極の表面もしくはこれら両極の表面にポリフッ化ビニリデン樹脂層を形成して備えるようにしている。このポリフッ化ビニリデン樹脂層は保液性に優れているので、ポリフッ化ビニリデン樹脂層を電極の表面に形成して備えることにより、高温保存時の容量劣化が低下して、高温保存特性が向上する。

【0009】そして、ポリフッ化ビニリデン樹脂としては、フッ化ビニリデンホモポリマー、あるいはフッ化ビニリデンと、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンから選択される1種以上とのフッ化ビニリデン共重合体を用いるようにすることが望ましい。

【0010】また、ポリフッ化ビニリデン樹脂層を電極の表面に形成して備えると、保液性が向上する反面、ポ

3

リフッ化ビニリデン樹脂層の厚みが厚くなると内部抵抗が増大するため、ポリフッ化ビニリデン樹脂層の厚みを規制する必要がある。ここで、ポリフッ化ビニリデン樹脂層の厚みが $10\mu\text{m}$ を越えると、内部抵抗が増大することが実験により確認することができたので、ポリフッ化ビニリデン樹脂層の厚みは $10\mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。また、ポリフッ化ビニリデン樹脂層の厚みが薄すぎると保液性が向上しないので、ポリフッ化ビニリデン樹脂層は保液性を向上させるだけの厚みを必要とし、その下限値は $2\mu\text{m}$ 以上にすることが望ましい。

【0011】また、ポリフッ化ビニリデン樹脂層を電極の表面に形成して備えた非水電解液二次電池を過充電すると、微孔膜からなるセパレータを用いると熱暴走を生じたが、繊維状基材からなるセパレータを用いた場合はこのようなことは生じなかった。このことから、ポリフッ化ビニリデン層を電極の表面に形成して備えた非水電解液二次電池のセパレータとしては繊維状基材で構成することが望ましく、この繊維状基材として不織布を用いることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の非水電解質二次電池の一実施形態を図1～図3に基づいて説明する。なお、図1は負極板を模式的に示す図であり、図1(a)はポリフッ化ビニリデン層が塗布された負極板を示す断面図であり、図1(b)はポリフッ化ビニリデン層が未塗布の負極板を示す断面図である。図2は正極板を模式的に示す図であり、図2(a)はポリフッ化ビニリデン層が塗布された正極板を示す断面図であり、図2(b)はポリフッ化ビニリデン層が未塗布の正極板を示す断面図である。図3はセパレータを介して重ね合わせた正・負極板を巻回してラミネート外装体内に収納して形成した非水電解質二次電池を模式的に示す図である。

【0013】1. 負極板の作製天然黒鉛( $d=3.36\text{Å}$ )よりなる負極活物質と、結着剤としてのフッ素樹脂とを、質量比で95:5の割合で混合して、これをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる有機溶剤等に溶解してペースト12とした。このペースト12をドクターブレード法等により金属芯体(例えば、厚みが $20\mu\text{m}$ の銅箔)11の両面の全面にわたって均一に塗布した。ついで、加熱された乾燥機中を通過させ、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ の温度で真空熱処理してペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去した後、厚みが $0.14\text{mm}$ になるようにロールプレス機により圧延して負極板10とした。

【0014】ついで、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)と、アセトンとを質量比で5:95の割合で混合して、これを負極板10の表面にドクターブレード法等により均一に塗布した後、 $60\sim 100^\circ\text{C}$ の温度で真空熱処理して、ポリフッ化ビニリデン層13を形成した。なお、形成されたポリフッ化ビニリデン層13の厚みは $2\sim 50$

4

$\mu\text{m}$ であった。そして、ポリフッ化ビニリデンとしては、フッ化ビニリデンホモポリマー、あるいはフッ化ビニリデンと、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンから選択される1種以上とのフッ化ビニリデン共重合体を用いるようにすればよい。ここで、ポリフッ化ビニリデン層13が塗布された負極板10を負極板aとし、ポリフッ化ビニリデン層13が未塗布の負極板10を負極板bとした。

【0015】2. 正極板の作製

$700\sim 900^\circ\text{C}$ の温度で熱処理したリチウム含有二酸化コバルト( $\text{LiCoO}_2$ )からなる正極活物質と、導電剤としての黒鉛およびケッチェンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂とを、質量比で90:3:2:5の割合で混合して、これをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる有機溶剤等に溶解してペースト22とした。このペースト22をドクターブレード法等により金属芯体(例えば、厚みが $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔)21の両面に均一に塗布した。ついで、加熱された乾燥機中を通過させ、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ の温度で真空熱処理してペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去した後、厚みが $0.17\text{mm}$ になるようにロールプレス機により圧延して正極板20とした。

【0016】ついで、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)と、アセトンとを質量比で5:95の割合で混合して、これを正極板20の表面にドクターブレード法等により均一に塗布した後、 $60\sim 100^\circ\text{C}$ の温度で真空熱処理してポリフッ化ビニリデン層23を形成した。なお、形成されたポリフッ化ビニリデン層23の厚みは $2\mu\text{m}$ であった。そして、ポリフッ化ビニリデンとしては、上述と同様に、フッ化ビニリデンホモポリマー、あるいはフッ化ビニリデンと、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンから選択される1種以上とのフッ化ビニリデン共重合体を用いるようにすればよい。ここで、ポリフッ化ビニリデン層23が塗布された正極板20を正極板cとし、ポリフッ化ビニリデン層23が未塗布の正極板20を正極板dとした。

【0017】3. 電極体の作製

上述のようにして作製した負極板10(a, b)の芯体11に負極集電タブ11aを取り付け、正極板20(c, d)の芯体21に正極集電タブ21aを取り付け、有機溶媒との反応性が低く、かつ安価で、空隙率が50%のポリエチレンテレフタレート(PET)製不織布(繊維状基材)からなるセパレータ(例えば、厚みが $0.025\text{mm}$ )を間にして重ね合わせた後、図示しない巻き取り機により巻回し、最外周をテープ止めして渦巻状電極体とした後、この渦巻状電極体を扁平に押し潰して板状体とした。

【0018】4. 電解液の調整

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート

5

(DEC) とを体積比が 3 : 7 となるように混合した混合溶媒に、電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  が 0.05 モル/リットルと、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  が 0.95 モル/リットルとを溶解させて電解液を調製した。

【0019】5. 非水電解質二次電池の作製

ついで、外側から順に、ポリエチレンテレフタレート (PET)、接着剤、アルミニウム、接着剤、ポリプロピレンからなる接着剤層を含めた 5 層構造のラミネート材の端部を重ね合わせ、これらの一対の端部同士をヒートシールして封口部 43, 44 を形成して筒状外装体 410 を作製した。ついで、図 3 に示すように、負極集電タブ 11a および正極集電タブ 21a が外装体 40 の一方の開口部から突出するようにして、渦巻状電極体を扁平に押し潰して形成した板状体を外装体内に挿入し、この一方の開口部に負極集電タブ 11a および正極集電タブ 21a を挟んだ状態で、この開口部をヒートシールして封口部 41 を形成した。

【0020】ついで、この外装体の他方の開口部から上述のように調製した電解液を注入した後、この開口部をヒートシールして封口部 42 を形成して密封して、4 種類 20 の非水電解質二次電池 A, B, C, X をそれぞれ作製した。このようにして作製した各非水電解質二次電池 A, B, C, X の容量は 500 mAh であった。なお、電池 A は負極 10 (a) と正極 20 (c) を用いて形成した非水電解質二次電池であり、電池 B は負極 10

6

(a) と正極 20 (d) を用いて形成した非水電解質二次電池であり、電池 C は負極 10 (b) と正極 20

(c) を用いて形成した非水電解質二次電池であり、電池 X は負極 10 (b) と正極 20 (d) を用いて形成した非水電解質二次電池である。

【0021】6. 高温保存試験

上述のように作製した 4 種類の各非水電解質二次電池 A, B, C, X を 500 mA (1C) の充電電流で電池電圧が 4.1 V になるまで定電流充電し、その後、4.1 V の定電圧で 3 時間充電して満充電状態とした。その後、室温で 10 分間休止させた後、室温で 500 mA (1C) の放電電流で終止電圧が 2.75 V になるまで放電させ、放電時間から高温保存前の放電容量 (mAh) を求めた。

【0022】ついで、再度、満充電状態とした後、80 °C の高温雰囲気中に 4 日間保存した後、1 度放電させ、再充電した後、500 mA (1C) の放電電流で電池電圧が 2.75 V になるまで放電させ、放電時間から高温保存後の放電容量を求めた。このときの保存前の放電容量に対する保存後の放電容量を復帰容量として下記の (1) 式に基づいて求めると、下記の表 1 に示すような結果となった。復帰容量 (%) = (保存後の放電容量 / 保存前の放電容量) × 100 (%) … (1)

【0023】

【表 1】

電池種類	負極種類	正極種類	復帰容量 (%)
A	a (PVdF 層有り)	c (PVdF 層有り)	75
B	a (PVdF 層有り)	d (PVdF 層無し)	73
C	b (PVdF 層無し)	c (PVdF 層有り)	75
X	b (PVdF 層無し)	d (PVdF 層無し)	65

【0024】上記表 1 から明らかなように、負極 10 の表面にポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層 13 を形成した電池 B、正極 20 の表面にポリフッ化ビニリデン

(PVdF) 層 23 を形成した電池 C およびこれらの両極にポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層 13, 23 を形成した電池 A の復帰容量が大きく、これらの両極にポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層を形成しなかった電池 X の復帰容量が小さいことが分かる。

【0025】これは、電池 X にあっては、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層が存在しないことで、電解液の保持性が低下して内部抵抗が増大し、復帰容量が小さくなったと考えられる。一方、電池 A, B, C のように、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層 13 あるいは 23 が負極 10 の表面あるいは正極 20 の表面もしくはその両方に存在することで、電解液の保持性が向上して、電池内部抵抗が低減し、高温保存時の容量劣化が低下し

て、復帰容量が大きくなったと考えられる。

【0026】7. ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層の厚みの検討

ついで、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層の厚みを変化させた場合の内部抵抗の変化を検討した。ここで、負極 10 および正極 20 に共にポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層を形成したものをを用いるとともに、上述と同様のポリエチレンテレフタレート製不織布からなるセパレータを用いて上述と同様に渦巻状電極体を構成し、これを上述と同様な外装体 40 に挿入して、上述と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【0027】なお、負極 10 および正極 20 に共にポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層の厚みが 10 μm のものをを用いた非水電解質二次電池を電池 D とし、負極 10 および正極 20 に共にポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層の厚みが 20 μm のものをを用いた非水電解質二次

7

電池を電池Eとした。ついで、これらの電池の正・負極端子間に周波数が1 kHzの交流を印加して、各電池の内部インピーダンス ( $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ ) を測定すると、下記の表2に示すような結果となった。なお、下記の表2には、上述した電池A (ポリフッ化ビニリデン (PVd

8

F) 層の厚みが  $2\text{ }\mu\text{m}$  のものを用いた非水電解質二次電池) の内部インピーダンスも併せて示している。

【0028】

【表2】

電池 種類	PVdF層の厚み		内部インピーダンス ( $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ )
	負極 ( $\mu\text{m}$ )	正極 ( $\mu\text{m}$ )	
A	2	2	0.20
D	10	10	0.23
E	20	20	0.30

【0029】上記表2から明らかなように、PVdF層の厚みが  $20\text{ }\mu\text{m}$  の電池Eの内部インピーダンス (内部抵抗) は  $0.30\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  と大きいものに対して、PVdF層の厚みが  $2\text{ }\mu\text{m}$  の電池AおよびPVdF層の厚みが  $10\text{ }\mu\text{m}$  の電池Dの内部抵抗は、それぞれ  $0.20\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  および  $0.23\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  と小さいことが分かる。このことは、PVdF層の厚みが厚くなるに伴って電池内部抵抗が増大することを意味する。したがって、PVdF層の厚みは薄いほど内部抵抗が低下して好ましいが、あまり薄くしすぎると電解液の保持性が低下する。このため、PVdF層の厚みは電池内部抵抗が低くて電解液を良好に保持できるような厚みとすることが好ましいということができ、その厚みは  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下で  $2\text{ }\mu\text{m}$  以上にするのが望ましい。

【0030】8. セパレータ材料の検討

ついで、上述したポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層3013 (層13の厚みが  $2\text{ }\mu\text{m}$  のもの) を形成した負極10(a)と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 層23 (層23の厚みが  $2\text{ }\mu\text{m}$  のもの) を形成した正極20(c)とを用い、セパレータ材料を変化させて、上述と

同様に非水電解質二次電池を作製した。なお、ポリプロピレン (PP) 製不織布 (繊維状基材) からなるセパレータを用いた非水電解質二次電池を電池Fとし、ポリエチレン (PE) 製微多孔膜からなるセパレータを用いた非水電解質二次電池を電池Gとし、ポリプロピレン (PP) 製微多孔膜からなるセパレータを用いた非水電解質二次電池を電池Hとした。

【0031】ついで、これらの各電池F, G, Hおよび上述した電池A (負極及び正極の表面にPVdF層を形成し、PET製不織布をセパレータとして用いた電池)、電池X (負極及び正極の表面にPVdF層が未形成で、PET製不織布をセパレータとして用いた電池) を用いて、 $500\text{ mA}$  (1C) の充電電流で電池容量の4倍の電気量 ( $2000\text{ mAh}$ ) で連続定電流充電を行い、内部短絡、電池の燃焼などの異常が発生した割合 (%) を求めると、下記の表3に示すような結果となった。

【0032】

【表3】

電池 種類	セパレータの 種類	異常の発生割合 (%)	異常の状態
A	PET製不織布	0	異常なし
F	PP製不織布	0	異常なし
G	PE製微多孔膜	100	燃焼
H	PP製微多孔膜	100	燃焼
X	PET製不織布	100	内部短絡、燃焼

【0033】上記表3から明らかなように、負極及び正極の表面にPVdF層を形成し、PET製不織布 (繊維状基材) をセパレータとして用いた電池A、および負極及び正極の表面にPVdF層を形成し、PP製不織布

(繊維状基材) をセパレータとして用いた電池Fにおいては、電池電圧および電池の表面温度が一定で異常は発生しなかった。

【0034】一方、負極及び正極の表面にPVdF層を

9

形成し、PE製微多孔膜をセパレータとして用いた電池G、および負極及び正極の表面にPVdF層を形成し、PP製微多孔膜をセパレータとして用いた電池Hにおいては、その理由は不明であるが、熱暴走が発生して電池が燃焼した。また、負極及び正極の表面にPVdF層が未形成で、PET製不織布をセパレータとして用いた電池Xにあっては、その理由は不明であるが、50%が内部短絡が発生し、残りの50%が熱暴走が発生して電池が燃焼した。

【0035】以上のことから、負極の表面、正極の表面、あるいはこれら両極の表面にポリフッ化ビニリデン(PVdF)層を形成し、不織布などの繊維状基材をセパレータとして用いて構成することにより、電解液の保持性が向上して、高温保存時の容量劣化が低下し、高温保存特性が向上した非水電解質二次電池が得られるようになる。

【0036】上述したように、本発明においては、負極10の表面かあるいは正極20の表面もしくはこれら両極10、20の表面にポリフッ化ビニリデン層13、23を備えるようにしており、このポリフッ化ビニリデン層13、23は保液性に優れているので、高温保存時の容量劣化が低下して、高温保存特性が向上する。また、ポリフッ化ビニリデン層を電極の表面に備えると、保液性が向上する反面、ポリフッ化ビニリデン層の厚みが厚くなると内部抵抗が増大するため、ポリフッ化ビニリデン層の厚みを規制する必要がある。ここで、ポリフッ化ビニリデン層の厚みが10 $\mu$ mを越えると、内部抵抗が増大することが実験により確認することができたので、ポリフッ化ビニリデン層の厚みは10 $\mu$ m以下にすることが望ましい。また、ポリフッ化ビニリデン層の厚みが30 $\mu$ m以下にすると保液性が向上しないので、ポリフッ化ビニリデン層は保液性を向上させるだけの厚みを必要とし、その下限値は2 $\mu$ m以上にすることが望ましい。

【0037】なお、上述の実施形態においては、5層構造のラミネート材を外装体40に用いる例について説明したが、外装体40は上記のラミネート材以外に、ステンレス製あるいはアルミニウム製の金属製外装体を用いてもよい。また、上述の実施形態においては、負極活物質として天然黒鉛(d=3.36 $\text{\AA}$ )を用いる例について説明したが、天然黒鉛以外に、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料、例えば、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体等が好適である。

【0038】また、上述の実施形態においては、正極活

10

物質としてLiCoO<sub>2</sub>を用いる例について説明したが、LiCoO<sub>2</sub>以外に、リチウムイオンをゲストとして受け入れ得るリチウム含有遷移金属化合物、例えば、LiNiO<sub>2</sub>、LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>、LiCrO<sub>2</sub>、LiVO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiFeO<sub>2</sub>、LiTiO<sub>2</sub>、LiScO<sub>2</sub>、LiYO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等が好ましいが、特に、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>を単独で用いるかあるいはこれらの二種以上を混合して用いるのが好適である。

【0039】さらに、電解液としては、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解したイオン伝導体であって、イオン伝導率が高く、正・負の各電極に対して化学的、電気化学的に安定で、使用可能温度範囲が広くかつ安全性が高く、安価なものであれば使用することができる。例えば、上記した有機溶媒以外に、プロピレンカーボネート(PC)、スルフォラン(SL)、テトラヒドロフラン(THF)、 $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)等あるいはこれらの混合溶媒が好適である。

【0040】また、アクリレート系ポリマーや、ウレタンアクリレート系ポリマーなどの重合性化合物を含んだゲル状電解質を用いるようにしてもよい。さらに、溶質としては電子吸引性の強いリチウム塩を使用し、上記したLiPF<sub>6</sub>あるいはLiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>以外に、例えば、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiSO<sub>3</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>等が好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態の正極板を模式的に示す図であり、図1(a)はポリフッ化ビニリデン層が塗布された負極板を示す断面図であり、図1(b)はポリフッ化ビニリデン層が未塗布の負極板を示す断面図である。

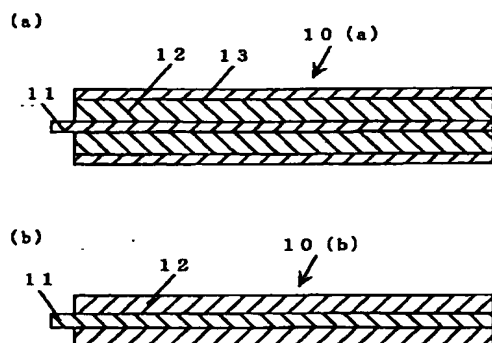
【図2】 本発明の一実施形態の正極板を模式的に示す図であり、図2(a)はポリフッ化ビニリデン層が塗布された正極板を示す断面図であり、図2(b)はポリフッ化ビニリデン層が未塗布の正極板を示す断面図である。

【図3】 渦巻状電極体を扁平に押し潰して形成した板状体を外装体内に挿入してヒートシールして形成した非水電解質二次電池を模式的に示す図である。

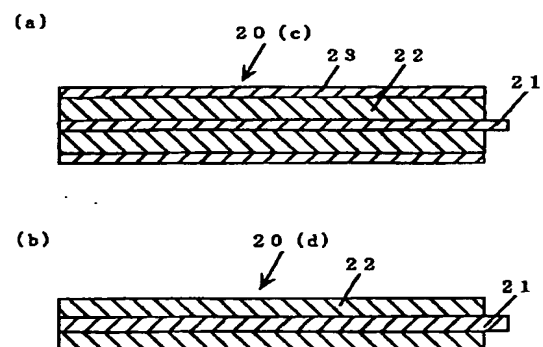
【符号の説明】

10…負極板、11a…負極集電タブ、20…正極板、21a…正極集電タブ、40…アルミニウムラミネート製外装体、41、42、43、44…封口部

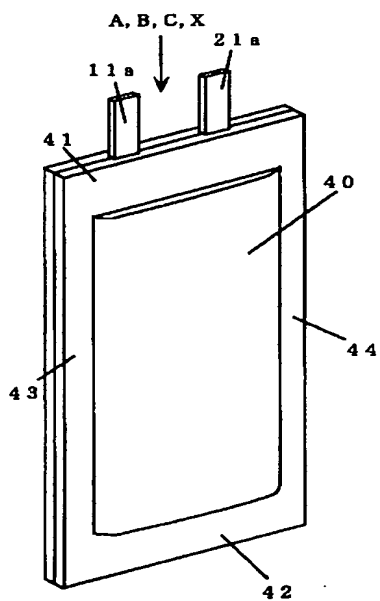
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 生川 訓  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H014 AA02 AA06 CC01 EE01 EE08  
EE10 HH06  
5H029 AJ02 AJ04 AK03 AL07 AM03  
AM05 AM07 BJ04 BJ13 CJ22  
DJ04 DJ08 DJ15 EJ12 HJ04  
HJ12